

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05013105  
PUBLICATION DATE : 22-01-93

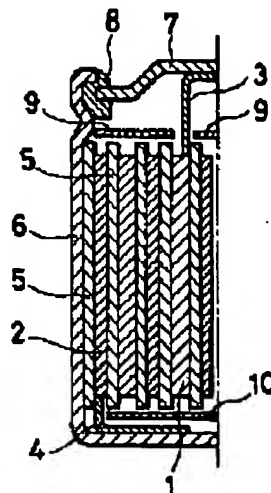
APPLICATION DATE : 28-06-91  
APPLICATION NUMBER : 03184064

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : TANAKA KOICHI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance safety and reliability by putting either of meth propionate and methyl butyrate in a nonaqueous solvent of an electrolyte.

CONSTITUTION: Lithium carbonate and cobalt carbonate both on the market are mixed with each other at a composition ratio Li/Co = 1:1 and baked in the atmosphere to form a positive electrode active material  $\text{LiCoO}_2$ . The active material 91 weight parts, graphite 6 weight parts and polyvinyliden fluoride 3 weight parts are kneaded with N-methyl-2-pyrrolidone to form a paste. The paste is applied to both faces of a, belt-like Al foil to form a positive electrode 1. Pulverized pitch coke 90 weight parts and polyvinylidene fluoride 10 weight parts are kneaded with N-methyl--2-pyrrolidone and applied to both faces of a belt-like copper foil to form a negative electrode 2. An Al positive electrode lead 3 and an Ni negative electrode lead 4 are welded. A polypropylene made porous separator 5 is interposed between both the electrodes, and they are mutually laminated and wound. This electrode body is housed in an Ni plated container 6 and the lead 4 is welded to an inner bottom while the lead 3 to an opening sealing plate 7. An electrolyte wherein lithium phosphate hexafluoride is dissolved in a predetermined nonaqueous solvent is filled and tightly sealed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-13105

(43) 公開日 平成5年(1993)1月22日

(51) IntCl.<sup>3</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-184064

(22) 出願日 平成3年(1991)6月28日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 田中 浩一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

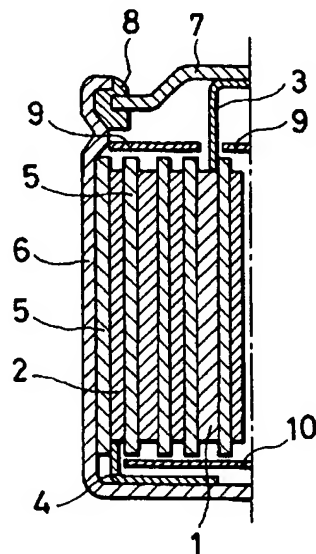
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】 非水電解液電池において、電解液の非水溶媒にプロピオン酸メチル、酪酸メチルの少なくともいずれか一方を含有させる。

【効果】 高電圧、高エネルギー密度を有するとともに電源回路や充電器の故障等の過酷な条件においても事故が起こらず、安全性、信頼性の高い非水電解液電池を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムまたはリチウム合金またはリチウムをドーブ脱ドーブし得る炭素質材料または化合物または合金からなる負極と、正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解してなる電解液より構成される非水電解液電池において、

前記非水溶媒がプロピオン酸メチル、酪酸メチルの少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液電池に関する、特に非水溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 負極にリチウム等の軽金属を用いた非水電解液電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため広く民生用電子機器等の電源として用いられており、最近ではこの種の電池の二次電池化の研究、開発が盛んである。しかし、リチウムを負極に用いた二次電池の場合、充電過程において、負極上に金属がデンドライト状に析出し、その結果、電池が内部短絡を起こして、破裂、発火等の事故が起こる危険性が極めて高い。

【0003】 そこで、リチウムをそのまま負極として用いず、リチウムを炭素質材料や化合物中にドーブさせたり、合金化させたものを負極として用いる非水電解液二次電池が提案されている。この電池は、リチウム金属をそのまま負極として用いた非水電解液二次電池に比べて前記金属析出が生じる可能性が低く、破裂、発火等の問題はかなり改善されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、電池の用途は益々広がり、それに伴って安全性に対する要求もさらに高まり、これまで以上に高度な信頼性が求められるようになってきている。例えば、電源回路や充電器が故障した場合を想定すると、電池電圧を上回る高電圧や、通常の充電条件を上回る高電流を電池に直接かけても、破裂、発火等の異常が起こらない事が要求される。ところが、この様な過酷な条件を想定した試験においては、前述のリチウムをドーブ脱ドーブし得る負極を使用する電池でも十分な信頼性を得る事はできない。

【0005】 そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電池電圧を上回る高電圧や通常の充電条件を上回る高電流をかけても破裂、発火等の生じない安全性の高い非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが上述の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、電解液の非水溶媒にプロピオン酸メチル、 $n$ -酪酸メチルの少なくともいずれか一方を含有させることにより、事故の発生率が低

減することを見いだすに至った。本発明はこのような知見に基づいて提案されたものであり、リチウムまたはリチウム合金またはリチウムをドーブ脱ドーブし得る炭素質材料または化合物または合金からなる負極と、正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解してなる電解液より構成される非水電解液電池において、前記非水溶媒がプロピオン酸メチル、酪酸メチルの少なくともいずれか一方を含有することを特徴とするものである。

【0007】 上記非水電解液電池において使用される負極としては、リチウムやリチウム合金、あるいは充放電反応に伴いリチウムをドーブ脱ドーブする材料を用いる。後者の例としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボン・ファイバー等の炭素質材料を用いることができるが、単位体積当りのエネルギー密度が大きい点から、炭素質材料を使用することが望ましい。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を500℃以上の適当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等が用いられる。

【0008】 一方、正極としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらとリチウムとの複合化合物などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が望ましい。

【0009】 また、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを非水溶媒に溶解した電解液が用いられる。

【0010】 ここで、本発明の非水電解液電池においては、過充電、高電圧印加された場合でも、発火、破裂等の事故が発生しないように、上記非水溶媒にプロピオン酸メチル、 $n$ -酪酸メチルの少なくともいずれか一方を含有させる。このプロピオン酸メチル、 $n$ -酪酸メチルの非水溶媒中の含有量は、十分な事故防止効果を得るために、10体積%以上であることが好ましく、30体積%であることがより好ましい。

【0011】 また、上記プロピオン酸メチル、 $n$ -酪酸メチルと混合されて非水溶媒を構成する相手溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル等の炭酸エステルや、スルフォラン等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0012】 電解質も従来より公知のものがいずれも使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiB}$

r, CH<sub>3</sub> SO<sub>2</sub> Li, CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub> Li等がある。

【0013】

【作用】従来の非水電解液電池に、過充電、高電圧印加を行うと、負極表面にリチウムがデンドライト状に析出して正極にまで到達し、破裂、発火等の事故が発生する。これに対して、電解液の非水溶媒にプロピオン酸メチル、n-酪酸メチルの少なくともどちらかを含有させた非水電解液電池では、過充電、高電圧印加によっても事故が生じない。

【0014】これは、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルに析出リチウムのデンドライト状化を抑える作用があり、これによって析出リチウムによる内部短絡が原因となる事故が防止されたものと考えられる。また、高電圧印加によって事故が発生するもうひとつの原因として、非水溶媒の分解によるガス発生が知られているが、これらプロピオン酸メチル、n-酪酸メチルは、分解電圧が高いために高電圧印加によっても分解せず、ガス発生が原因となる事故も防止される。

【0015】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について図面を参照しながら説明する。

【0016】図1に示す円筒型非水電解液電池を下記のようにして作製した。

【0017】まず、正極活物質（リチウムコバルト酸化物LiCoO<sub>2</sub>）は、市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトを、組成比Li/Co=1:1となるように混合し、空気中で900℃、5時間焼成して得た。そして、この正極活物質91重量部と導電剤となる黒鉛6重量部、結着剤となるポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、\*

\*更にN-メチル-2-ピロリドンで混練してペースト状にし、このペーストを帯状のアルミニウム箔の両面に塗布して帯状正極1を作製した。

【0018】次に、粉碎したピッチコークス90重量部に、結着剤となるポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで混練してペースト状にし、このペーストを帯状の銅箔の両面に塗布して帯状負極2を作製した。なお、帯状正極1及び帯状負極2には、集電を行うためのアルミニウム製の正極リード端子3、ニッケル製の負極リード端子4をそれぞれ溶接した。

【0019】そして、帯状正極1と帯状負極2の間に、ポリプロピレン製のマイクロポーラス・フィルムからなるセパレータ5を介在させて互いに積層し、多数回巻回して、渦巻型の電極体を作成した。そして、この渦巻型の電極体をニッケル・メッキを施した鉄製電池容器6中に収納した。負極リード端子4を、電池容器6の内底部にスポット溶接により接続し、正極リード端子3は、電池封口板7に同様に接続した。

【0020】次に、この電極体が収納された電池管容器6中に、表1に示す組成を有する非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム1モル/lを溶解させた電解液を注液し、該電池容器6と前記電池封口板7とをポリプロピレン製パッキング8を介し、嵌合してかしめることで密封し、外径20mm、高さ50mmの円筒型非水電解液電池（実施例電池1、実施例電池2、比較例電池1、比較例電池2）を作製した。

【0021】

【表1】

	非水溶媒
実施例電池1	50体積%炭酸プロピレン、50体積%プロピオン酸メチル
実施例電池2	50体積%炭酸プロピレン、50体積%n-酪酸メチル
比較例電池1	50体積%炭酸プロピレン、50体積%炭酸ジエチル
比較例電池2	50体積%炭酸プロピレン、50体積%1,2-ジメトキシエタン

【0022】なお、実施例電池1、2および比較例電池1、2の放電容量は、測定の結果いずれも1000mAhであった。

【0023】このようにして作製された各電池について、定電圧充電により4.1Vまで充電した後、定電流充電試験、高電圧充電試験をそれぞれ行った。

【0024】まず、定電流充電試験を各電池20個について3mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電することによって行

った。この定電流試験は、およそ1.5C充電に相当し、例えば充電器の制御回路が故障して、急速充電条件のまま過充電状態まで進んでしまった場合を想定したものである。表2に各電池の定電流充電試験後の破裂、発火等の事故の発生率と、電池の到達電圧値を示す。

【0025】

【表2】

電池	事故率 (%)	到達電圧 (V)
実施例電池 1	0	6.1
実施例電池 2	0	6.2
比較例電池 1	70	6.8
比較例電池 2	15	5.0

【0026】表2を見てわかるように、実施例電池1、2では、試験後、破裂、発火等の事故は全く発生せず、また比較例電池2においてもほとんど事故が発生していない。これに対し、比較例電池1では事故発生率が70%と他の電池と比べて極めて高い。この比較例電池1における事故発生原因について検討すべく、試験後の電池を分解調査したところ、実施例電池1では、負極表面にリチウムがデンドライト状に多量に析出しているのが認められ、一方、実施例電池1、2及び比較例電池2ではリチウムの析出は認められなかった。

【0027】したがって、このことから比較例電池1では、過充電により、負極表面にリチウムがデンドライト状に析出して内部短絡を引き起こし、これが破裂、発火等の事故につながったものと推定された。

【0028】なお、このような過充電時に析出するリチウムは、電解液の電気分解により、電解質である六フッ化リン酸リチウムのリチウムが電析したものであり、このときの六フッ化リン酸リチウムの分解電位はおおよそ6.5V付近にあることが別の実験で確認されている。この点から表1の電池到達電圧をみると、実施例電池1、2と比較例電池2では、電圧が6.5Vに達していないのに\*

\*対し、比較例電池1では6.5Vを上回っている。すなわち、このことから比較例電池1においては、六フッ化リン酸リチウムの分解が原因となってリチウムが析出して事故が発生し、電解液にプロピオン酸メチルを含有させた実施例電池1、n-酪酸メチルを含有させた実施例電池2および1、2-ジメトキシエタンを含有させた比較例電池2では、このような六フッ化リン酸リチウムの分解が抑えられていることが示唆された。

【0029】なお、比較例電池2においても、15%の発生率で事故が発生していたが、これは、電池の内圧上昇を原因とする破裂であった。

【0030】次に、電池の高電圧信頼性を検討するために、各電池20個について、7Vの電圧を充電方向に印加し、事故の発生率及びその時流れた電流値を調べた。その結果を表3に示す。なお、7Vの電圧値は、充電回路の破壊により、電池の電圧制御が不能になって、電池に直接高電圧がかかった場合を想定して設定されたものである。

【0031】

【表3】

電池	事故率 (%)	到達電圧 (V)
実施例電池 1	0	15
実施例電池 2	0	11
比較例電池 1	95	6
比較例電池 2	100	30

【0032】表3からわかるように、実施例電池1、2では全く事故が発生していないのに対し、比較例電池1、2では、高圧印加によって極めて高い率で発火、破損が生じてしまう。このような事故発生原因について検討すべく試験後の電池を分解調査したところ、比較例電池1では、前回と同様、負極表面に、多量のリチウムがデンドライト状に析出しているのが確認され、定電流充電試験の場合と同様、リチウムのデンドライト状析出が事故の発生原因となっていることがわかった。

【0033】一方、実施例電池1、2及び比較例電池2では、少量のリチウムの析出は認められたが、析出形態は微粉状であり、デンドライト状ではなかった。このことは、電解液中に含有されているプロピオン酸メチル、n-酪酸メチル及び1、2-ジメトキシエタンに析出リチウムのデンドライト化を抑制する効果があることを示しているものと考えられる。

【0034】しかしながら、1、2-ジメトキシエタンを電解液に含有する実施例電池2は、事故発生率が10

0%と極めて高い。これは混合溶媒の成分である1,2-ジメトキシエタンの分解電圧が4.6Vと低いため、高電圧印加により、溶媒の分解が急激に進み、これにより大量のガスが発生し、電池の破裂を引き起こしたものと判断される。

【0035】したがって、リチウムのデンドライト化を抑制し、高電圧印加によって分解しない点から、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルが電解液に含有させる成分として最も優れていることがわかった。

【0036】そこで、次に、析出リチウムのデンドライ\*10

溶媒配合比 (炭酸プロピレン： プロピオン酸メチル)	リチウム析出形態
95:5	デンドライト状
90:10	デンドライト状+微粉状
80:20	微粉状+小デンドライト状
70:30	微粉状
50:50	微粉状
30:70	微粉状
10:90	微粉状

【0039】表4からわかるように、プロピオン酸メチルの配合比が5%では、デンドライト化抑制効果は認められないが、10%では、析出リチウムの一部が微粉状に変わり、30%以上で、すべての析出リチウムが微粉状になることが分かった。したがって、このことからプロピオン酸メチルの配合比は、10%以上であることが望ましく、更に好ましくは、30%以上であることが望ましいことが示された。

※

溶媒配合比 (炭酸プロピレン： n-酪酸メチル)	リチウム析出形態
95:5	デンドライト状
90:10	デンドライト状+微粉状
80:20	微粉状+小デンドライト状
70:30	微粉状
50:50	微粉状
30:70	微粉状
10:90	微粉状

【0042】表5から、n-酪酸メチルの配合比が5%では、デンドライト化抑制効果は認められないが、10%では、析出リチウムの一部が微粉状に変わり、30%以上で、すべての析出リチウムが微粉状になることが分

\*ト化を抑えるのに必要なプロピオン酸メチル、n-酪酸メチルの含有量を検討するために以下の実験を行った。

【0037】先ず、プロピオン酸メチルが表3に示す配合比で含有された混合溶媒を使用する以外は上述と同様にして各種円筒型非水電解液二次電池を作製した。そして、各電池について、7V定電圧を印加した後、リチウム析出形態を観察した。その結果を表4に示す。

【0038】

【表4】

※【0040】次に、n-酪酸メチルが表4に示す配合比で含有された混合溶媒を使用する以外は上述と同様にして各種円筒型非水電解液二次電池を作製した。そして、各電池について、7V定電圧を印加した後、リチウム析出形態を観察した。その結果を表5に示す。

【0041】

【表5】

かり、n-酪酸メチルの配合比は、10%以上であることが望ましく、30%以上であることがより望ましいことが示された。

【0043】なお、本実施例では、電解液の電解質とし

て六フッ化リン酸リチウムを使用した。六フッ化リン酸リチウムの代わりに、ホウフッ化リチウムや過塩素酸リチウム等の他のリチウム塩にした場合でも同様に、上述の炭酸プロピレン、 $n$ -酪酸メチルの効果は発揮された。また、プロピオン酸メチルと混合する相手溶媒として、炭酸プロピレンの代わりに炭酸エチレン、炭酸ジエチル等の炭酸エステルやスルフォラン等の電解質の分解析出しリチウムがデンドライト状を呈する様な他の溶媒を使用した場合にも、また、溶媒を1成分に限らず、2成分以上の混合系としても同様に上記効果が得られた。

【0044】さらに、本実施例では負極にカーボン材料を用いたが、負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた場合にも同様に事故防止効果が得られた。本実施例では、二次電池仕様の非水電解液電池についてのみ説明したが、同様な材料構成による一次電池仕様の非水電解液電池においても、電池の使用機器への逆装填などで、充電方向に異常な電圧がかかることによる事故も多く、そのメカニズムは、二次電池の場合と同様である。したがって、本発明の効果が、一次電池において発揮されることは明白である。

【0045】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発

明において、非水電解液電池の電解液にプロピオン酸メチル、 $n$ -酪酸メチルの少なくともいずれかが含まれているので、過充電、高電圧印加によっておこる破裂、発火等の異常が防止できる。したがって、本発明によれば高電圧、高エネルギー密度を有するとともに電源回路や充電器の故障等の過酷な条件においても事故が起こらず、極めて安全性、信頼性の高い非水電解液電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の一例を示す一部分の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・帯状正極
- 2・・・帯状負極
- 3・・・正極リード端子
- 4・・・負極リード端子
- 5・・・セパレータ
- 6・・・電池容器
- 7・・・電池封口板
- 8・・・バックリング
- 9・・・絶縁板
- 10・・・絶縁板

【図1】

